

c) Eine positive Differenz als Anzeichen für die Bildung von Komplexen im Gebiet von der gitterkonzentrierten bis zur gesättigten Lösung bei den Fluoriden der beiden ersten Alkalimetalle.

4. Es wird gezeigt, dass sich mit der Annahme unter 2. die Löslichkeitsverminderung von NaCl in schwerem Wasser gegenüber gewöhnlichem Wasser näherungsweise berechnen lässt.

Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie an der
Eidg. Techn. Hochschule.

151. Notiz über die Photo-Oxydation des Carotins

von Emil Baur.

(9. X. 36.)

Vor kurzem ist gezeigt worden¹⁾, dass sowohl die Bindung von Jod an Taririnsäure, als die Abspaltung von Jod aus der Jodtaririnsäure durch Belichtung hervorgebracht wird. Es bildet sich im Licht ein stationärer Zustand aus, nach Massgabe des Massenwirkungsgesetzes, wenn das System in Chloroform-Lösung untersucht wird. Nun wissen wir durch die Untersuchungen von *Ch. Dufraisse*²⁾, dass der Kohlenwasserstoff Ruben $C_{42}H_{28}$ (= Dibenzol-difulven) im Licht ein Mol Sauerstoff anlagert, und dass das „Photo-Oxyd“ im Licht gleichfalls Sauerstoff abspaltet. In benzolischer Lösung besteht im Sonnenlicht stationäres Gleichgewicht bei 2 bis 8 mm O_2 -Druck³⁾. Neuerdings sind von *Dufraisse* ähnliche Photo-Oxyde beim Anthracen und Meso-diphenyl-anthracen⁴⁾ aufgefunden worden. Diese Photo-Oxyde sind zum Teil thermisch dissoziierbar, zum Teil nicht; in jedem Falle sind sie Vorformen mehr tiefgreifender Oxydationen, die sich anschliessen können.

Auch Carotin, $C_{40}H_{56}$, und verwandte „Lipochrome“, sind lichtempfindlich und nehmen am Licht Sauerstoff auf, nicht nur ein Mol auf ein Mol Farbstoff, sondern eine ganze Anzahl Mole unter Bleichung und völliger Zerstörung des Farbstoffs⁵⁾. Natürlich wird dieser Vorgang in Stufen vor sich gehen. Es ist naheliegend, dass die erste Stufe in einer blossen Anlagerung von ein Mol Sauerstoff an den Farbstoff bestehen mag, und es ist sehr wohl denkbar, dass diese erste Stufe ein „Photo-Oxyd“ liefern könnte, das im Licht einen messbaren Dissoziationsdruck hätte, ähnlich der Jod-taririnsäure und ähnlich dem Ruben-Photo-Oxyd.

¹⁾ *E. Baur*, *Helv.* **18**, 1149 (1935).

²⁾ Zusammenfassung siehe *Ch. Dufraisse*, *Bl. [4]* **53**, 789—849 (1933).

³⁾ a. a. O. Seite 831.

⁴⁾ *C. r.* **201**, 280, 428 (1935).

⁵⁾ *E. Baur* und *G. F. Fabbricotti*, *Helv.* **18**, 7 (1935).

Da zwei Carotine ständige Begleiter des Chlorophylls sind, so werden ihnen gewiss bestimmte Aufgaben bei der Physiologie der Assimilation zukommen. Vielleicht sind sie ein notwendiger Sauerstoff-Puffer. Hiezu wären sie geeignet, wenn sie ein im Licht dissoziabiles Photo-Oxyd bildeten. Allerdings wäre vorauszusetzen, dass Carotin unter physiologischen Bedingungen vor einem weitergehenden zerstörenden Angriff des Sauerstoffs irgendwie geschützt sei. Ein gleiches gilt ja vom Chlorophyll selbst.

In Verfolg dieser Mutmassung habe ich einige Messungen veranlasst, um den Verlauf der Aufnahme von Sauerstoff in belichteten Lösungen von Carotin kennenzulernen. Dabei hat sich vorläufig folgendes ergeben.

Wir lösen α -Carotin (von *Hoffmann-La Roche*) in Chloroform und belichten die Lösung in Glasgefäßen mit der Quecksilber-Lampe im Kaltwasser-Thermostaten bei 13° unter Sauerstoff verschiedenen Druckes. Das dosenförmige Versuchsgefäß ist mit einem kapillaren Quecksilber-Manometer versehen und wird während der Belichtung lebhaft geschüttelt. Aus dem Reaktionsgefäß kann die Luft abgepumpt und durch Sauerstoff von gemessenem Druck ersetzt werden. Im Leerversuch mit Chloroform allein wird kontrolliert, dass Belichtung hier keinen Sauerstoff-Verbrauch bedingt. Im Dunkelversuch wird festgestellt, dass Carotin nur eine sehr langsame Sauerstoff-Zehrung hervorbringt. Im Belichtungsversuch wird nun die Druckabnahme nach der Zeit gemessen.

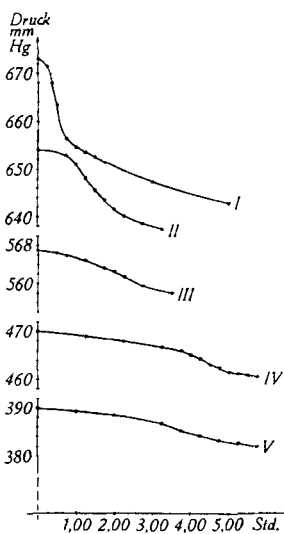


Fig. 1.

Fig. 1 gibt eine Reihe von bei abnehmenden Anfangsdrucken aufgenommenen Druckzeitkurven wieder. Die Messungen, von Herrn *P. E. Chrétien* ausgeführt, beziehen sich auf Lösungen von 50 mg Carotin in 25 cm^3 Chloroform. Abstand der Hg-Lampe 15 cm vom Belichtungsgefäß. Temperatur $13 \pm 0,1^{\circ}$. Dampfdruck des Chloroforms bei 120 mm . (Literaturwert für $13,0^{\circ}$ ist $116,7 \text{ mm}$.) Der Sauerstoff-Partialdruck ist um diesen Betrag kleiner als der manometrische Gesamtdruck. — Gleichlaufend mit der Sauerstoff-Bindung bemerkt man eine ausgesprochene Vertiefung der Farbe des Carotins.

Es zeigt sich, dass die Kurven einen autokatalytischen Verlauf haben. Nach einer gewissen Induktionszeit findet man eine ausgeprägte Beschleunigung der Absorption. Man kann die Induktionszeit überspringen,

wenn man der frischen Carotinlösung ein wenig einer vorbelichteten, schon gedunkelten Lösung zusetzt. Die Beschleunigung der Sauerstoff-Zehrung findet jedoch bald ein Ende, indem die Kurve in einen schwach geneigten, linearen Ast übergeht, der sich nach Verdunkelung ungefähr gleichbleibend fortsetzt, so dass sich dieser Teil der Kurve nicht oder nur wenig vom Licht beeinflusst zeigt.

Hieraus ist zu schliessen, dass die Kurven zustande kommen durch Überlagerung einer ersten, rasch zum Stillstand kommenden Initialreaktion und einer Folgereaktion, die, von Belichtung unabhängig, monoton weitergeht. Würde die letztere in Wegfall kommen, so würde man zu einem Grenzdruck gelangen, der massenwirkungsmässig um so höher läge, als der Anfangsdruck höher liegt. D. h. die Kurven geben tatsächlich Andeutung eines vorgelagerten Dissoziations-Gleichgewichtes mit verhältnismässig hohem Gleichgewichtsdruck. Dieses Gleichgewicht ist nur nicht haltbar, weil es in Folgereaktionen, die mit der Spaltung der Kohlenstoffkette zur Bleichung des Carotins führen, untergeht.

Ist diese Anschauung richtig, so sollte nach Wegpumpen des Sauerstoffs und Weiterbelichten eine gewisse, schliesslich freilich wieder verschwindende Druckerhöhung durch Dissoziation des übrigen Photo-Oxydes in der Lösung zu beobachten sein. Diesen Effekt haben wir in der Tat regelmässig beobachtet. In allen Versuchen (II bis V), die auf Fig. 1 dargestellt sind, wurde nach Schluss der Belichtung evakuiert und nach einer geeigneten Ruhepause zur Einstellung des Dampfdruckgleichgewichtes, noch zwei Stunden weiterbelichtet. Stets stieg der Druck um einige Millimeter an, um etwa nach einer Stunde merklich konstant zu werden. Nach nochmaligem Auspumpen blieb der Effekt aus, wohl weil dann kein Photo-Oxyd mehr in der Lösung war. Da indessen die Ausschläge klein sind, so dürfen wir sie nur mit Vorbehalt als Reversion im dargelegten Sinne deuten. Wir beabsichtigen, den Gegenstand weiterzuverfolgen, unter Abänderung der Versuchsbedingungen, vor allem des Lösungsmittels.

Physik.-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule Zürich.
Oktober 1936.
